

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259930

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 08-094905

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 24.03.1996

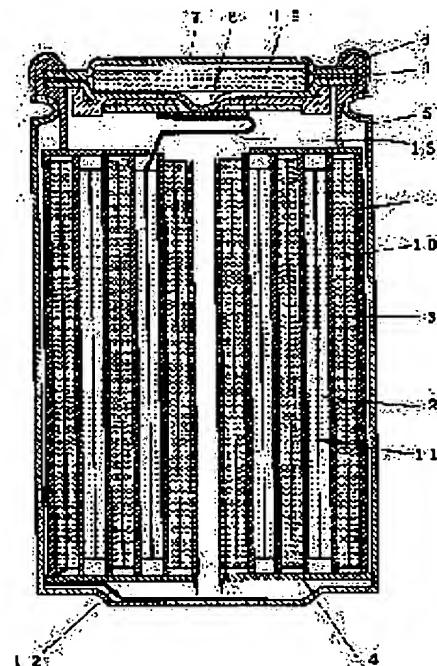
(72)Inventor : SUZUKI MASARU

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte battery which can prevent an external leak of an electrolyte such as when a safety valve is operated, by arranging an electrolyte seal material formed of high polymer material having a positive infiltration pressure relating to the electrolyte in an upper side of the safety valve.

**SOLUTION:** A negative electrode 1 and a positive electrode 2 are laminated by interposing a separator 3, to be stored in a battery can 5 with an electrolyte dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent. In this nonaqueous electrolyte battery, a safety valve 8, open by a prescribed pressure to open an internal pressure, is arranged in an upper part. Further, between the safety valve 8 and a battery cover 7, an electrolyte seal material 16, preventing a leak of an electrolyte from inside a battery, is arranged. As this electrolyte seal material 16, a high polymer material having a positive infiltration pressure relating to the electrolyte, for instance, specific carbonate, ethylene polymerization unsaturated carbonized hydrogen monomer, polymer of alkylene oxide monomer or the like, etc., are used. This material is swollen by absorbing an electrolyte, a safety valve opening hole is sealed, further, the material is preferably formed as a particle shape, to be made capable of making gas permeate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

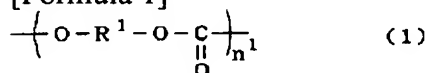
[Claim 1] The nonaqueous electrolyte cell characterized by arranging the polymeric materials which have forward osmotic pressure to the electrolytic solution in the nonaqueous electrolyte cell which uses the electrolytic solution made to dissolve an electrolyte in a non-aqueous solvent as an electrolytic-solution closure ingredient which prevents a liquid spill of the electrolytic solution from the interior of a cell.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 which an electrolytic-solution closure ingredient swells by absorption of the electrolytic solution.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 or 2 whose electrolytic-solution closure ingredient is a particle-like.

[Claim 4] An electrolytic-solution closure ingredient is a degree type (1).

[Formula 1]

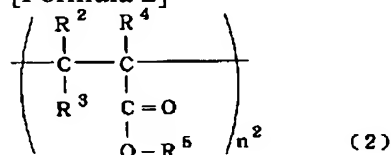


It is the nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 or 2 which consists of the homopolymer, the copolymers, or such mixture of carbonate of (the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10 and n1 are the integers of arbitration as for the inside of a formula, and R1).

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 4 whose average molecular weight of the electrolytic-solution closure ingredient which consists of a formula (1) is 50,000-1 million.

[Claim 6] An electrolytic-solution closure ingredient is a degree type (2).

[Formula 2]

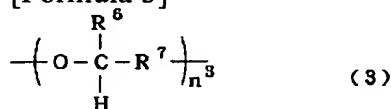


It is the nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 or 2 which consists of the homopolymer, the copolymers, or such mixture of an ethylene polymerization nature unsaturated hydrocarbon monomer of (R2, R3, R4, and R5 are hydrogen or low-grade alkyl in independent among a formula, total of the carbon number of R2, R3, R4, and R5 is 1-10, and n2 is the integer of arbitration).

[Claim 7] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 6 whose average molecular weight of the electrolytic-solution closure ingredient which consists of a formula (2) is 50,000-1 million.

[Claim 8] An electrolytic-solution closure ingredient is a degree type (3).

[Formula 3]



It is the nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 or 2 which consists of the homopolymer, the copolymers, or such mixture of an alkylene oxide monomer of (R6 is hydrogen or carbon numbers 1-6 among a

formula, R7 is carbon numbers 1-6, and n3 is the integer of arbitration).

[Claim 9] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 8 whose average molecular weight of the electrolytic-solution closure ingredient which consists of a formula (3) is 50,000-5 million.

[Claim 10] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 to 9 which the electrolytic-solution closure ingredient was made to adjoin the aperture of this relief valve, and arranged it between the relief valve and the cell lid in the nonaqueous electrolyte cell which has the relief valve which punctures by rise of cell internal pressure inside a cell lid, and opens cell internal pressure inside.

[Claim 11] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 10 which made the electrolytic-solution closure ingredient hold on a relief valve by support material.

[Claim 12] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 to 9 which the electrolytic-solution closure ingredient was made to adjoin the cell obturation section, and arranged it in the nonaqueous electrolyte cell which has the cell obturation section.

[Claim 13] The nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 to 9 which arranged the electrolytic-solution closure ingredient between the cell proper and the cell case in the nonaqueous electrolyte cell containing a cell case by which the cell proper was held in the cell case.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous electrolyte cell. This invention relates to the nonaqueous electrolyte cell equipped with the liquid spill prevention device which consists of a macromolecule in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, by advance of an electronic technique, high-performance-izing of electronic equipment, a miniaturization, and carrying-ization progress, and the demand of a cell with high energy density has become strong as a portable power source used for electronic equipment.

[0003] The rechargeable battery using the drainage system electrolytic solutions, such as a nickel cadmium battery and a lead cell, as a common cell currently conventionally used for such electronic equipment and primary cells, such as an alkaline cell, can be raised. However, these cells have low discharge potential and cannot raise energy density greatly.

[0004] On the other hand, a dope and the matter which can be dedoped are used for a negative electrode for a lithium ion like a lithium, a lithium alloy, or a carbon material, lithium multiple oxides, such as lithium cobalt oxide, a lithium nickel oxide, and a lithium manganic acid ghost, are used for a positive electrode, and research of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the thing in which the organic solvent was made to dissolve lithium salt as the electrolytic solution, and development are performed briskly. This cell has high cell voltage, has a high energy consistency, and there is also little self-discharge and it is excellent also in the cycle property. Moreover, it is possible to use a lithium, a lithium alloy, etc. for a negative electrode, for development of the cell which used the metallic-oxide metallurgy group iron sulfide etc. for the positive electrode to be performed, to obtain high cell voltage and a high energy consistency as compared with an old primary cell, and to control self-discharge also about a nonaqueous electrolyte primary cell.

[0005] However, in such a nonaqueous electrolyte cell, since it has the property that cell itself has a high energy consistency by high power when a positive electrode and a negative electrode short-circuit by the charging equipment of a cell, failure of a circumference circuit, or the error of a user's operation, a possibility of a high current flowing, rapid generation of heat taking place, and cell internal pressure increasing, as a result resulting in cell breakage arises. Then, generally preparing the relief valve which will puncture if cell internal pressure reaches a predetermined pressure as one of the insurance devices in such a case, and opens internal pressure is performed.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there is a possibility of the electrolytic solution spilling liquid to the cell exterior, and having a bad influence on a peripheral device when a relief valve operates, in order to open internal pressure, only by preparing a relief valve in a cell.

[0007] Although using the gel electrolytic solution is also considered as the liquid spill prevention approach of the electrolytic solution, there is a problem that the productivity of a cell falls. Moreover, generally, since conductivity is low compared with liquefied nonaqueous electrolyte, the gel electrolytic solution has the low cell engine performance, and it also has especially the problem that cell performance degradation is large in use with low temperature or a heavy load.

[0008] When the relief valve which opens the internal pressure operates, or when cell internal pressure increases in the nonaqueous-electrolyte cell which uses the electrolytic solution made to dissolve an electrolyte

in an organic solvent, without using the gel electrolytic solution with which this invention tends to solve the technical problem of the above conventional techniques, and decline in conductivity poses a problem, and other parts cleave, it aims at making it the liquid spill to the cell exterior of the electrolytic solution not arise.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person came to complete a header and this invention for the ability of the above-mentioned purpose to be attained by arranging the polymeric materials which have forward osmotic pressure to the electrolytic solution in the part which adjoined the relief valve of a cell, and the electrolytic solution leaked from the interior of a cell with the electrolytic-solution closure ingredient being made to be absorbed promptly.

[0010] That is, the nonaqueous electrolyte cell characterized by this invention arranging the polymeric materials which have forward osmotic pressure to the electrolytic solution in the nonaqueous electrolyte cell which uses the electrolytic solution made to dissolve an electrolyte in a non-aqueous solvent as an electrolytic-solution closure ingredient which prevents a liquid spill of the electrolytic solution from the interior of a cell is offered.

[0011] Especially, it is such a nonaqueous electrolyte cell and the nonaqueous electrolyte cell which the electrolytic-solution closure ingredient was made to adjoin the aperture of this relief valve, and arranged it between the relief valve and the cell lid is offered in the nonaqueous electrolyte cell which has the relief valve which punctures by rise of cell internal pressure inside a cell lid, and opens cell internal pressure inside.

[0012] Even when according to the nonaqueous electrolyte cell of this invention cell internal pressure reaches a predetermined pressure at the time of abnormalities, cell internal pressure is wide opened according to puncturing of the relief valve prepared in the cell, or the cleavage of the cell obturation section and the electrolytic solution leaks out then, an electrolytic-solution closure ingredient absorbs the electrolytic solution promptly. Therefore, it is prevented that more than it and the electrolytic solution leak out to the cell exterior.

[0013] When a cell has a relief valve especially and the electrolytic solution leaks out through the punctured relief valve in the mode of this invention which arranged the electrolytic-solution closure ingredient on the relief valve, while an electrolytic-solution closure ingredient absorbs the electrolytic solution promptly, the electrolytic-solution closure ingredient which absorbed and swelled the electrolytic solution closes the aperture of the once punctured relief valve. Therefore, it can control that the electrolytic solution leaks out from an aperture more than it, and it becomes possible to control the exsorption from the aperture of the electrolytic solution to the minimum.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail based on a drawing. In addition, the same sign expresses the same or equivalent component among each drawing.

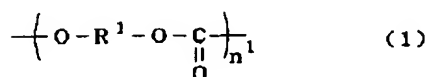
[0015] The nonaqueous electrolyte cell of this invention is characterized by arranging the polymeric materials which have forward osmotic pressure to the electrolytic solution as an electrolytic-solution closure ingredient, in order to make it the electrolytic solution not leak out to the cell exterior, when cell internal pressure increases and the relief valve which opens the internal pressure operates, or when other parts cleave. Since the polymeric materials which have forward osmotic pressure can absorb the electrolytic solution promptly, even if the electrolytic solution leaks out from the interior of a cell through the aperture of a relief valve etc. by arranging as an electrolytic-solution closure ingredient, the electrolytic solution can prevent leaking out further out of a cell.

[0016] Moreover, if the osmotic pressure to the electrolytic solution is forward, it will swell by absorption of the electrolytic solution, if it is negative, it will contract, and if it is zero, it is possible [ it ] only by absorbing the electrolytic solution that there is no volume change before and after absorption. Then, in this invention, it is desirable it not only to absorb the electrolytic solution, but to use what this swells, and the polymeric materials especially swollen in about 1.1 to 30 times as polymeric materials used as an electrolytic-solution closure ingredient. Thereby, in order to open for example, cell internal pressure, the aperture of the once punctured relief valve etc. is closed and it can prevent that the electrolytic solution leaks out more than it from the aperture.

[0017] Specifically as such polymeric materials, it is a degree type (1).

[0018]

[Formula 4]

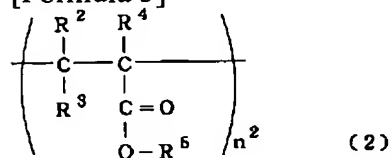


(-- the inside of a formula, and R1 -- a carbon number -- 1-10 -- it is the hydrocarbon group of 2-8 preferably, and n1 is the integer of arbitration.) -- the homopolymer, the copolymers, or such mixture of carbonate can be raised. Moreover, as a polycarbonate of this formula (1), the thing of 50,000-1 million has the rate of absorption of the electrolytic solution, or the point of the amount of maintenance of the electrolytic solution to desirable average molecular weight.

[0019] As polymeric materials, it is a degree type (2).

[0020]

[Formula 5]

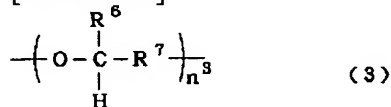


(-- the inside of a formula, R2, R3, R4, and R5 are independent ---like -- hydrogen or low-grade alkyl -- it is -- total of the carbon number of R2, R3, R4, and R5 -- 1-10 -- it is 1-8 preferably and n2 is the integer of arbitration.) -- the homopolymer, the copolymers, or such mixture of an ethylene polymerization nature unsaturated hydrocarbon monomer can also be raised. As polymeric materials of this formula (2), the thing of 50,000-1 million has desirable average molecular weight.

[0021] Furthermore, as polymeric materials, it is a degree type (3).

[0022]

[Formula 6]



(-- R6 is hydrogen or carbon numbers 1-6 among a formula, R7 is carbon numbers 1-6, and n3 is the integer of arbitration.) -- the homopolymer, the copolymers, or such mixture of an alkylene oxide monomer can be raised. As polymeric materials of this formula (3), the thing of 50,000-5 million has desirable average molecular weight.

[0023] In this invention, as long as forward osmotic pressure is held to the electrolytic solution as polymeric materials used as an electrolytic-solution closure ingredient, the polymer gel which absorbed the solvent and has already swollen it to some extent can also be used.

[0024] Moreover, when using these polymeric materials as an electrolytic-solution closure ingredient, the gestalt has the desirable shape of a particle. Thereby, since gas can pass through between the particles of polymeric materials, even if it arranges the electrolytic-solution closure ingredient which consists of these particle-like polymeric materials on the aperture of a relief valve, the obturation section, etc., these internal pressure disconnection functions are not spoiled. In addition, when polymeric materials are made into the shape of a particle, as for those particle size, it is desirable to consider as the magnitude which is not inserted in the aperture of the punctured relief valve or obturation circles.

[0025] the case where polymeric materials are used as an electrolytic-solution closure ingredient on the other hand -- polymeric materials -- receiving -- not becoming, either -- granulation actuation is not necessarily the need. Polymeric materials may be cast in the pellet configuration which suited the predetermined arrangement part. However, it is desirable to form a gas drainage hole in a molding object in this case.

[0026] In this invention, as long as the cell itself which arranges the above electrolytic-solution closure ingredients considers as the nonaqueous electrolyte cell which uses the nonaqueous electrolyte which dissolved the electrolyte in the organic solvent, a limit can be used as the rechargeable battery or primary cell which there is not and consists of a cell element of arbitration. Moreover, the arrangement location of the electrolytic-solution closure ingredient in the cell can be suitably defined according to the class of the cell concerned.

[0027] For example, drawing 5 is the sectional view of the conventional common cylindrical lithium secondary

battery, and drawing 1 is the sectional view of the cylindrical lithium secondary battery of this invention. Except arranging the electrolytic-solution closure ingredient, the cylindrical lithium secondary battery of this invention of this drawing 1 can be constituted like the conventional cylindrical lithium secondary battery of drawing 5, and can also make each cell element, such as a positive electrode, a negative electrode, and the electrolytic solution, be the same as that of the conventional example.

[0028] Such a cylindrical cell minds a separator 3 for the negative electrode 1 and positive electrode 2 which were formed in the shape of a sheet. Namely, superposition, It is rolled, carry out a time, whirl, produce a formula electrode component, arrange an electric insulating plate 4 on the vertical both sides, and it holds in the cell can 5. The negative-electrode lead 12 drawn from the negative-electrode charge collector 10 is welded to the bottom of the cell can 5, and the positive-electrode lead 13 drawn from the positive-electrode charge collector 11 is welded to a relief valve 8. Subsequently The electrolytic solution is poured in into the cell can 5, the PTC component 9 is allotted to the periphery of a relief valve 8, the cell lid 7 is put, and it is manufactured by closing the cell can 5 through the insulating obturation gasket 6.

[0029] Here, in the lithium secondary battery of this invention, a positive electrode 1 can be constituted like the conventional lithium secondary battery according to the class of cell made into the purpose, using a metallic oxide, metallic sulfide, or a specific polymer as an active material. as the positive active material which more specifically constitutes a lithium secondary battery --  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5$  etc. -- the metallic sulfide or the oxide which does not contain a lithium, the lithium multiple oxide which makes a subject  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M expresses the transition metals more than a kind among a formula, and it is usually  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ) can be used preferably. As transition metals M which constitute this lithium multiple oxide, Co, nickel, Mn, etc. are desirable. as the example of a lithium multiple oxide --  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$   $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  (x and y change with charge-and-discharge conditions of a cell among a formula, and it is usually  $0 < x < 1$  and  $0.7 < y < 1.02$ ), and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  etc. -- it can raise. These lithiums multiple oxide can generate the high voltage, and serves as positive active material which was excellent in energy density.

[0030] Two or more sorts of such positive active material may be mixed and used for a positive electrode 1. Moreover, it faces forming a positive electrode using the above positive active material, and a well-known electric conduction agent, a well-known binder, etc. can be added.

[0031] Moreover, the negative electrode 1 of a lithium secondary battery can constitute a lithium, a lithium alloy, or a lithium using a dope and the ingredient which can be dedoped. Among these, a lithium can be used for polymers, such as carbonaceous ingredients, such as pyrolytic carbon, corks (pitch coke, needle coke, petroleum coke, etc.), graphite, glassy carbon, an organic high-molecular-compound baking object (what calcinated and carbonized phenol resin, furan resin, etc. at suitable temperature), a carbon fiber, and activated carbon, or polyacethylene, and polypyrrole, etc. as a dope and an ingredient which can be dedoped, for example. Moreover, a lithium-aluminium alloy etc. can be used as a lithium alloy.

[0032] It faces forming a negative electrode 1 from such an ingredient, and a well-known binder etc. can be added.

[0033] In addition, the nonaqueous electrolyte cell of this invention can be constituted also as a cell which uses light metals other than a lithium as an active material of a negative electrode. In this case, as a component of a negative electrode, a dope, the ingredient which can be dedoped, a light metal, a light metal compound, and a light metal alloy can be used for such a light metal or its ion. As such a light metal, sodium, a potassium, caesium, aluminum, etc. can be raised, for example. However, from the point of a cell output or an energy density, the above-mentioned lithium is desirable.

[0034] As nonaqueous electrolyte used for the cell of this invention of drawing 1, what dissolved the lithium salt electrolyte in the organic solvent can be used. Here, as a non-aqueous solvent, cyclic ester, such as propylene carbonate which is a high dielectric constant solvent, ethylene carbonate, a carbonic acid butylene, and gamma-butyrolactone, 1 which is a hypoviscosity solvent, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, diethyl carbonate, etc. can be raised, for example. In addition, a sulfolane, 1, 2-diethoxy ethane, the 3-methyl -1, 3-dioxolane, methyl propionate, methyl butyrate, etc. can be used.

[0035] moreover -- as the lithium salt electrolyte dissolved in these organic solvents --  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  etc. -- it can raise. These may be independent, or may mix and use two or more sorts.



[0036] As mentioned above, cell elements, such as a positive electrode, a negative electrode, and the electrolytic solution, can constitute the cylindrical lithium secondary battery of this invention of drawing 1 like the conventional cylindrical lithium secondary battery of drawing 5.

[0037] On the other hand, the electrolytic-solution closure ingredient 16 characteristic of the cylindrical lithium secondary battery of this invention of drawing 1 consists of polymeric materials of the shape of an above particle, between the relief valve 8 and the cell lid 7, adjoins a relief valve 8 and is arranged. In this case, as for the electrolytic-solution closure ingredient 16, the electrolytic solution leaked from the interior of a cell spilling liquid out of a cell from the point prevented more certainly. Although it is desirable to be completely filled up with between a relief valve 8 and the cell lids 7, in order to make it not bar the cleavage of a relief valve 8, it is desirable to leave the space of amount extent of depressions of the center section to the rim section of a relief valve 8, and to be filled up with between a relief valve 8 and the cell lids 7. In addition, if the electrolytic-solution closure ingredient 16 sticks to the cell lid 7 or it deforms in connection with deformation of a relief valve 8 when the electrolytic-solution closure ingredient 16 is pushed up by deformation of a relief valve 8, it is also desirable to fill up completely between a relief valve 8 and the cell lids 7 with the electrolytic-solution closure ingredient 16 (for example, when an electrolytic-solution closure ingredient consists of a gel macromolecule etc.).

[0038] Moreover, the relief valve 8 has 8h of apertures which cleave when cell internal pressure increases more than a predetermined pressure, as shown in drawing 2 (this drawing (a) plan, this drawing (b) sectional view). In addition, 8h of this opening is formed by making a part of relief valve band-like at closing in. Moreover, the gas drainage hole is prepared also in the cell lid 7 (not shown). Therefore, when cell internal pressure increases more than a predetermined pressure, 8h of apertures of a relief valve 8 cleaves, and the gas from the interior of a cell is wide opened through the particle gap of 8h of the aperture, and the electrolytic-solution closure ingredient 16, and the gas drainage hole of the cell lid 7. Even if the electrolytic solution leaks out from the interior of a cell through 8h of apertures of a relief valve 8 at this time, that leaked electrolytic solution is promptly absorbed by the electrolytic-solution closure ingredient 16, and is held. Therefore, it is prevented that the electrolytic solution spills liquid out of a cell. Moreover, since the electrolytic-solution closure ingredient 16 will be swollen if the electrolytic solution is absorbed, and 8h of apertures of a relief valve 8 is closed, it can prevent that the electrolytic solution leaks out from the interior of a cell more than it.

[0039] Drawing 3 shows the modification of the arrangement mode of the electrolytic-solution closure ingredient 16 in the nonaqueous electrolyte cell of this invention. That is, although the nonaqueous electrolyte cell of drawing 3 arranges the electrolytic-solution closure ingredient 16 like the nonaqueous electrolyte cell of drawing 1 between the relief valve 8 of a cylindrical lithium secondary battery, and the cell lid 7, the electrolytic-solution closure ingredient 16 on a relief valve 8 is held by the support material 15, and the electrolytic-solution closure ingredient 16 is made to be fixed on a relief valve 8 in the cell of this drawing 3 stably. The textile fabrics or the nonwoven fabric which can use the network and network of stainless steel and other metals, and consists of a glass fiber, an aramid fiber, carbon fiber, etc. as such a support agent 15, for example can also be used.

[0040] Drawing 4 also shows the modification of the arrangement mode of the electrolytic-solution closure ingredient 16 in the nonaqueous electrolyte cell of this invention. Namely, in the mode of this drawing 4, when a cylindrical lithium secondary battery is held in the cell case 17 made from plastics, it not only arranges the electrolytic-solution closure ingredient 16 between a relief valve 8 and the cell lid 7, but it is arranging it between the obturation section 18 of a cell, and the cell case 17 like the nonaqueous electrolyte cell of drawing 1. This becomes possible to prevent a liquid spill of the electrolytic solution much more certainly.

[0041] Although the nonaqueous electrolyte cell of this invention was explained to the detail about the case where it applies to a cylindrical lithium secondary battery, this invention can be applied to various cells and limited to the above drawing 1 - drawing 4 especially about a cell configuration, either. It can be made various configurations, such as not only cylindrical but a square shape, flat, a coin mold, a carbon button mold, etc. Moreover, what is necessary is just to arrange the electrolytic-solution closure ingredient 16 in the obturation section of a cell, when it does not have the relief valve 8 which a cell punctures by cleavage or extension when cell internal pressure increases more than a predetermined pressure.

[0042]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example.



[0043] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery shown in example 1 drawing 1 was produced as follows.

[0044] (i) The petroleum pitch was prepared as a start raw material of the production negative-electrode active material of a negative electrode, installation (oxygen bridge formation) of the functional group which contains oxygen in this was carried out 10 to 20%, it calcinated at 1000 degrees C among inert gas, and the difficulty graphitized-carbon ingredient of the property near glassy carbon was obtained. Next, this was ground and it considered as carbon material powder with a mean particle diameter of 30 micrometers. In this way, mixed the obtained carbon material powder 90 weight section with the polyvinylidene fluoride (PVdF) 10 weight section as a binder, the N-methyl-2-pyrrolidone was made to distribute this negative-electrode mixture, and it was made the shape of a slurry.

[0045] As a negative-electrode charge collector 10, band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers was prepared, it applied and dried to homogeneity, on the other hand, the above-mentioned slurry was pressed into these both sides with the roll press machine after that, and the band-like negative electrode 1 was produced.

[0046] (ii) In order to form a lithium cobalt multiple oxide as production positive active material of a positive electrode, a lithium carbonate and cobalt carbonate were mixed so that it might be set to  $\text{Li/Co}(\text{mole ratio}) = 1$ , and it calcinated at 900 degrees C among air for 5 hours. As a result of carrying out X diffraction measurement of the obtained baking object, it is  $\text{LiCoO}_2$  of a JCPDS card. Well in agreement with the pattern.  $\text{LiCoO}_2$  obtained by this baking With the grinding object 91 weight section, as an electric conduction agent, the polyvinylidene fluoride 3 weight section was mixed as the graphite 6 weight section and a binder, the N-methyl-2-pyrrolidone was distributed further, and it was made the shape of a slurry.

[0047] On the other hand, aluminium foil with a thickness of 20 micrometers was prepared as a positive-electrode charge collector 11, it applied and dried to homogeneity, the above-mentioned slurry was pressed into these both sides with the roll press machine after that, and the band-like positive electrode 2 was produced.

[0048] (iii) as the assembly separator 3 of a cylindrical cell -- a fine porosity polypropylene film -- preparing -- the above the band-like negative electrode 1 of (i), and the band-like positive electrode 2 of the above (ii) -- a separator 3 -- minding -- superposition -- subsequently it wound about and the whorl type electrode component was obtained. And this whorl type electrode component was held in the cell can 5 with an outer diameter [ of 18mm ], and a height of 65mm. In this case, the electric insulating plate 4 has been arranged to vertical both sides of a whorl type electrode component. Moreover, the negative-electrode lead 12 made from nickel was drawn from the negative-electrode charge collector 10, and it welded to the cell can 5. Similarly, the positive-electrode lead made from aluminum was drawn from the positive-electrode charge collector 11, and it welded to the relief valve 8 made from aluminum.

[0049] Next, it is  $\text{LiPF}_6$  in this cell can 5 in the mixed solvent of the propylene carbonate 50 volume section and the diethyl carbonate 50 volume section. The electrolytic solution in which one mol /was dissolved l. was poured in, it whirled and the center pin 14 was inserted in the core of a formula electrode component.

[0050] And as an electrolytic-solution closure ingredient 16, the polycarbonate ( $\text{R1} = \text{C three H6}$ , average molecular weight 200,000) of the above-mentioned formula (1) was corned so that particle size might be set to about 1mm or more, and this was arranged on the aperture of a relief valve 8. Moreover, the PTC component 9 was arranged in the perimeter. Subsequently, the caulking and the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery were obtained for the cell can 5 through the insulating obturation gasket 6 which put the cell lid 7 which has a gas drainage hole (ellipse form of the major axis of 2mm, and 1mm of minor axes), and applied asphalt on these.

[0051] As an example 2 electrolytic-solution closure ingredient 16, it sets to the polycarbonate of the above-mentioned formula (1), and is  $\text{R1} = \text{C three H6}$ . A thing and  $\text{R1} = \text{C four H8}$  The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using a copolymer (average molecular weight 200,000) with a thing.

[0052] As an example 3 electrolytic-solution closure ingredient 16, it sets to the polycarbonate of the above-mentioned formula (1), and is  $\text{R1} = \text{C three H6}$ . The thing (average molecular weight 200,000) 50 weight section and  $\text{R1} = \text{C four H8}$  The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using mixture with the thing (average molecular weight 200,000) 50 weight section.

[0053] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except

using the ethyl-acrylate polymer (average molecular weight 200,000) of the above-mentioned formula (2) as an example 4 electrolytic-solution closure ingredient 16.

[0054] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the ethyl acrylate of the above-mentioned formula (2), and the copolymer (average molecular weight 200,000) of methacrylic acid methyl as an example 5 electrolytic-solution closure ingredient 16.

[0055] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the ethyl-acrylate polymer (mean molecular weight 200,000) 50 weight section of the above-mentioned formula (2), and the methacrylic acid methyl polymer (mean molecular weight 200,000) 50 weight section as an example 6 electrolytic-solution closure ingredient 16.

[0056] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the polyethylene oxide (average molecular weight 1,700,000-2,200,000) of the above-mentioned formula (3) as an example 7 electrolytic-solution closure ingredient 16.

[0057] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the copolymer (average molecular weight 2 million-2,500,000) of the ethyleneoxide monomer and propylene oxide monomer of the above-mentioned formula (3) as an example 8 electrolytic-solution closure ingredient 16.

[0058] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except using the mixture of the copolymer (average molecular weight 2 million-2,500,000) of the polyethylene oxide (average molecular weight 1,700,000-2,200,000) and polypropylene oxide of the above-mentioned formula (3) as an example 9 electrolytic-solution closure ingredient 16.

[0059] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like example 10 example 1. However, the stainless steel network (granularity of a mesh: #40, thickness:0.2mm) was arranged as support material 15 of the electrolytic-solution closure ingredient 16 between the electrolytic-solution closure ingredient 16 and the cell lid 7 like the cell shown in drawing 3.

[0060] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like example 11 example 1. However, like the cell shown in drawing 4, the cell can 5 was held in the cell case 17 made from plastics, and the electrolytic-solution closure ingredient 16 was arranged also not only between between a relief valve 8 and the cell lids 7 but between the cell lid 7 and the cell case 17.

[0061] The cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 except considering as the cell of the structure shown in drawing 5, without arranging the example of comparison 1 electrolytic-solution closure ingredient 16.

[0062] Evaluation (i) In order to measure the cell capacity of the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery obtained in the example and the example of a comparison, each cell was charged on 1000mA and the conditions of 2.5h of charging times to 4.2V which are usually an operating maximum voltage, constant-current discharge was carried out by 500mA to after that 2.75V, and cell capacity was calculated. This result is shown in Table 1.

[0063] (ii) In order to investigate the liquid spill-proof nature of a cell, among the thermostat, the cell lid 7 was turned downward and it saved at 120 degrees C for 20 hours. Consequently, cell internal pressure rose, the joint of the positive-electrode lead 13 and the cell lid 7 left each cell, and both electrical installation was intercepted. Then, it turned out that the cell lid was removed, the aperture which also serves as each cell from the slitting section of a relief valve 8 cleft, internal pressure was opened wide, and the electrolytic solution leaked out from the aperture when the sealing agent was removed and observed. However, by the cell of an example, since the electrolytic-solution closure ingredient which absorbed immediately the electrolytic solution which the electrolytic-solution closure ingredient 16 all leaked, and was swollen by absorption closed the aperture of a relief valve again, it did not leak out from the interior of a cell to the cell exterior. On the other hand, in the example 1 of a comparison, the electrolytic solution had spilt liquid out of the cell. Moreover, about the cell of examples 1-10, the volume of the electrolytic solution leaked from the interior of a cell was computed by calculating the decrement of the cell weight after removing a sealing agent from the cell weight measured beforehand.

[0064] The above result is shown in Table 1.

[0065]

[Table 1]

Cell capacity After 120 degrees C and 20h preservation Inside of a cell Outside of a cell Electrolytic solution (Ah) Liquid spill \*1 Liquid spill Leak (g) Example 1 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.5 examples 2 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.8 examples 3 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.7 examples 4 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.8 example 5 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.5 examples 6 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.4 examples 7 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.6 examples 8 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.8 examples 9 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Nothing 0.7 examples 10 1.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* Non-compared example 11.1 Positive-electrode lead cutoff, internal pressure disconnection \*\* (\*1) Cell lid 7 Relief valve 8 By the cell of an example, the result of the liquid spill table 1 of a between shows that the relief valve of a cell operates normally, and that exsorption of the electrolytic solution to the outside of a cell can be effectively prevented with an electrolytic-solution closure ingredient, even if it is arranging the electrolytic-solution closure ingredient.

[0066] (iii) Since it checked that a relief valve operated normally in the cell of an example from the result of the above-mentioned evaluation (ii) Next, the swelling closure function (function to close the aperture of a relief valve by absorbing and swelling the electrolytic solution which the electrolytic-solution closure ingredient leaked when the electrolytic solution leaks out by puncturing of a relief valve) of the electrolytic-solution closure ingredient in 20 degrees C was evaluated as follows.

[0067] That is, in 20 degrees C, the electrolytic solution was poured into the electrolytic-solution closure ingredient from the gas drainage hole of a cell lid by the syringe to the cell of each example. In this case, the injection rate set 0.1g to a total of 5g 5 times for every minute. After impregnation, the cell lid was removed and the electrolytic-solution closure ingredient was observed. Consequently, any electrolytic-solution closure ingredient of a cell was swollen, and it has checked having the swelling closure function.

[0068]

[Effect of the Invention] According to this invention, when the relief valve which opens the internal pressure operates, or when cell internal pressure increases in the nonaqueous electrolyte cell which can realize the high voltage and a high energy consistency, and other parts cleave, it can prevent that the electrolytic solution spills liquid to the cell exterior.

---

[Translation done.]

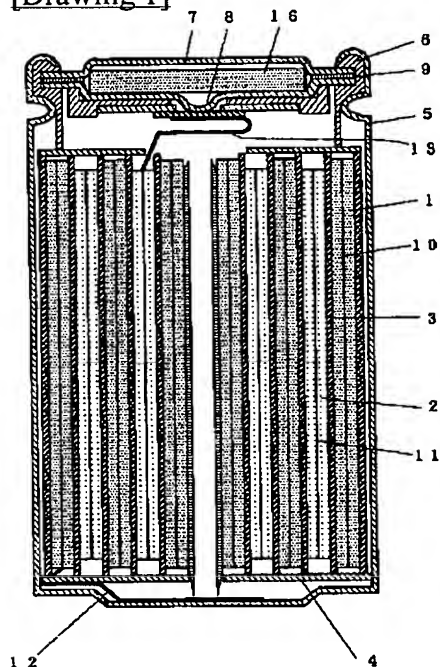
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

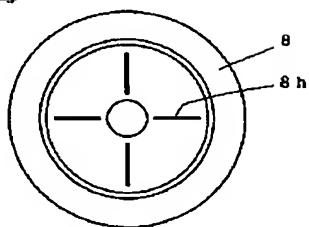
## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]

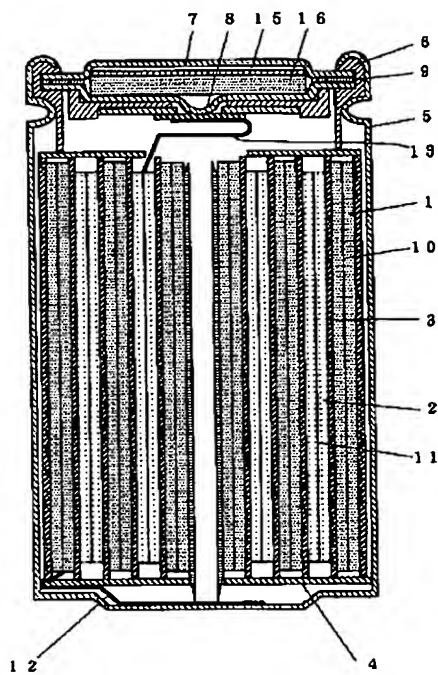
(a)



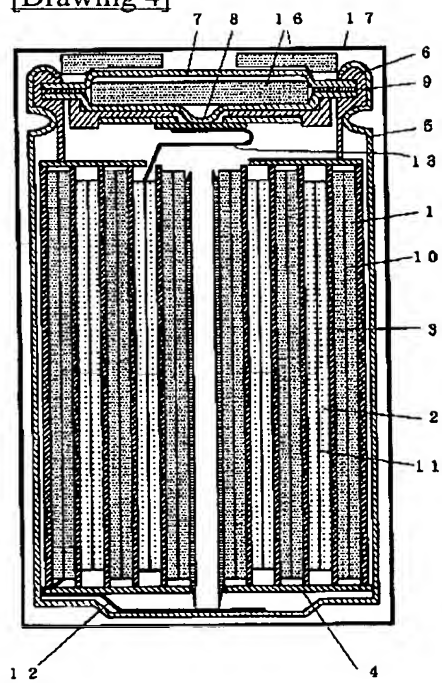
(b)



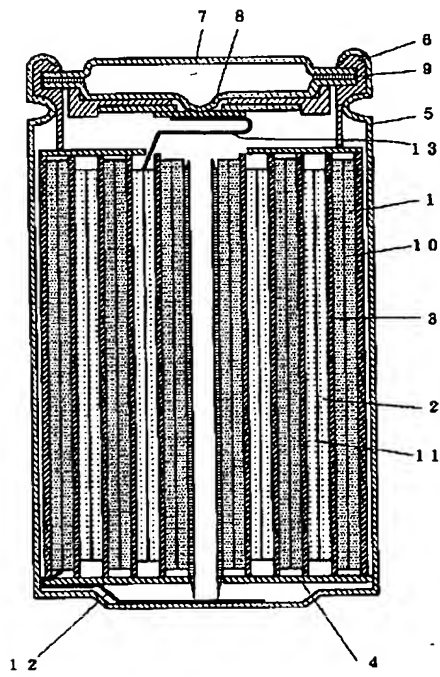
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259930

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 08-094905

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 24.03.1996

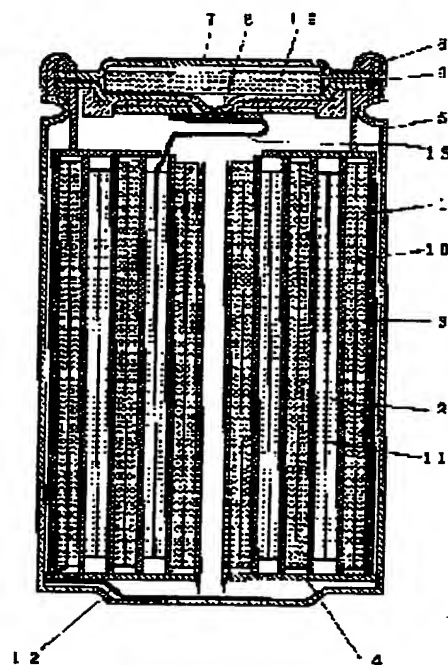
(72)Inventor : SUZUKI MASARU

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte battery which can prevent an external leak of an electrolyte such as when a safety valve is operated, by arranging an electrolyte seal material formed of high polymer material having a positive infiltration pressure relating to the electrolyte in an upper side of the safety valve.

**SOLUTION:** A negative electrode 1 and a positive electrode 2 are laminated by interposing a separator 3, to be stored in a battery can 5 with an electrolyte dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent. In this nonaqueous electrolyte battery, a safety valve 8, opened by a prescribed pressure to open an internal pressure, is arranged in an upper part. Further, between the safety valve





(11)特許出願公開番号

特開平9-259930

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

### 技術表示箇所

***z***

A

審査請求 未請求 請求項の数13 FD (全 9 頁)

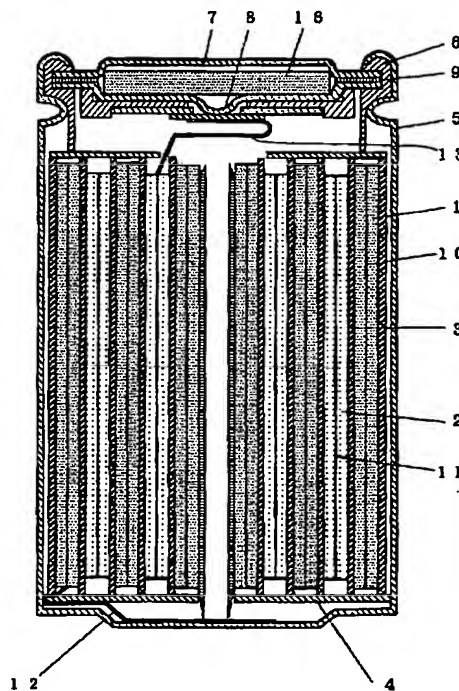
(74)代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 高電圧、高エネルギー密度を実現できる非水電解液電池において、電池内圧が高まった時にその内圧を開放する安全弁が作動した場合、あるいはその他の部位が開裂した場合等に、電解液が電池外部へ漏液することを防止する。

**【解決手段】** 非水電解液電池において、電池内部からの電解液の漏液を防止する電解液封止材料16として、電解液に対して正の浸透圧を有する高分子材料を配設する。



## 【特許請求の範囲】

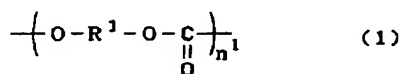
【請求項 1】 非水溶媒に電解質を溶解させた電解液を使用する非水電解液電池において、電池内部からの電解液の漏液を防止する電解液封止材料として、電解液に対して正の浸透圧を有する高分子材料を配設したことを特徴とする非水電解液電池。

【請求項 2】 電解液封止材料が、電解液の吸収により膨潤する請求項 1 記載の非水電解液電池。

【請求項 3】 電解液封止材料が粒子状である請求項 1 又は 2 記載の非水電解液電池。

【請求項 4】 電解液封止材料が次式 (1)

【化 1】

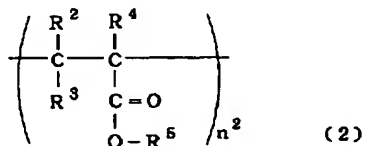


(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1~10 の炭化水素基、 $n^1$  は任意の整数である) のカーボネートの単独重合体、共重合体又はこれらの混合物からなる請求項 1 又は 2 記載の非水電解液電池。

【請求項 5】 式 (1) からなる電解液封止材料の平均分子量が 5 万~100 万である請求項 4 記載の非水電解液電池。

【請求項 6】 電解液封止材料が次式 (2)

【化 2】

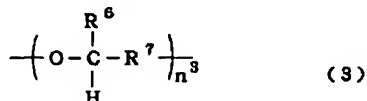


(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  は、独立的に水素又は低級アルキルであり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  及び  $\text{R}^5$  の炭素数の総和が 1~10 であり、 $n^2$  は任意の整数である) のエチレン重合性不飽和炭化水素モノマーの単独重合体、共重合体又はこれらの混合物からなる請求項 1 又は 2 記載の非水電解液電池。

【請求項 7】 式 (2) からなる電解液封止材料の平均分子量が 5 万~100 万である請求項 6 記載の非水電解液電池。

【請求項 8】 電解液封止材料が次式 (3)

【化 3】



(式中、 $\text{R}^6$  は水素又は炭素数 1~6 であり、 $\text{R}^7$  は炭素数 1~6 であり、 $n^3$  は任意の整数である) のアルキレンオキサイドモノマーの単独重合体、共重合体又はこれらの混合物からなる請求項 1 又は 2 記載の非水電解液電池。

【請求項 9】 式 (3) からなる電解液封止材料の平均

分子量が 5 万~500 万である請求項 8 記載の非水電解液電池。

【請求項 10】 電池蓋の内側に、電池内圧の高まりにより開孔して電池内圧を開放する安全弁を有する非水電解液電池において、電解液封止材料を、安全弁と電池蓋の間に該安全弁の開孔部に隣接させて配設した請求項 1~9 のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項 11】 電解液封止材料を、担持材で安全弁の上に保持させた請求項 10 記載の非水電解液電池。

【請求項 12】 電池封口部を有する非水電解液電池において、電解液封止材料を電池封口部に隣接させて配設した請求項 1~9 のいずれかに記載の非水電解液電池。

【請求項 13】 電池本体が電池ケースに收容された電池ケース入り非水電解液電池において、電解液封止材料を電池本体と電池ケースとの間に配設した請求項 1~9 のいずれかに記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液電池に関する。さらに詳しくは、本発明は高分子からなる漏液防止機構を備えた非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩によって、電子機器の高性能化、小型化、携帯化が進み、電子機器に使用されるポータブル電源として、エネルギー密度の高い電池の要求が強まっている。

【0003】従来、このような電子機器に使用されている一般的な電池としては、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池等の水系電解液を用いた二次電池や、アルカリ電池等の一次電池をあげることができる。しかし、これらの電池は放電電位が低く、エネルギー密度を大きく高めることができない。

【0004】これに対して、負極に、リチウム、リチウム合金又は炭素材料のようなリチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることができる物質を使用し、正極にリチウム・コバルト酸化物、リチウム・ニッケル酸化物、リチウム・マンガン酸化物等のリチウム複合酸化物を使用し、電解液としてリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものを使用した非水電解液二次電池の研究、開発が盛んに行われている。この電池は、電池電圧が高く、高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、サイクル特性にも優れている。また、非水電解液一次電池についても、リチウムやリチウム合金等を負極に使用し、正極に金属酸化物や金属硫化鉄等を用いた電池の開発が行われており、従前の一次電池に比して高い電池電圧や、高エネルギー密度を得、自己放電を抑制することが可能となっている。

【0005】しかし、このような非水電解液電池においては、電池の充電装置や周辺回路の故障により、あるいはユーザーの使用方法の誤り等により、正極と負極とが

短絡した場合には、電池それ自体が高出力で高エネルギー密度を有するという特性を有するために、大電流が流れ、急激な発熱が起こり、電池内圧が高まり、ひいては電池破損に至るおそれが生じる。そこでそのような場合の安全機構の一つとして、電池内圧が所定の圧力に達すると開孔して内圧を開放する安全弁を設けることが一般に行われている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、単に電池に安全弁を設けただけでは、内圧を開放するために安全弁が作動したときに電解液が電池外部へ漏液することがあり、周辺機器に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0007】電解液の漏液防止方法としては、ゲル状電解液を使用することも考えられるが、電池の生産性が低下するという問題がある。また、一般にゲル状電解液は液状の非水電解液に比べて導電率が低いので電池性能が低く、特に、低温や高負荷での使用においては電池性能の低下が大きいという問題もある。

【0008】本発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、導電率の低下が問題となるゲル状電解液を使用することなく、有機溶媒に電解質を溶解させた電解液を使用する非水電解液電池において、電池内圧が高まった時にその内圧を開放する安全弁が作動した場合、あるいはその他の部位が開裂した場合等に、電解液の電池外部への漏液が生じないようにすることを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、電解液に対して正の浸透圧を有する高分子材料を、電池の安全弁に隣接した部位等に配設し、その電解液封止材料で電池内部から漏出した電解液が速やかに吸収されるようにすることにより、上記の目的が達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本発明は、非水溶媒に電解質を溶解させた電解液を使用する非水電解液電池において、電池内部からの電解液の漏液を防止する電解液封止材料として、電解液に対して正の浸透圧を有する高分子材料を配設したことを特徴とする非水電解液電池を提供する。

【0011】特に、このような非水電解液電池であって、電池蓋の内側に、電池内圧の高まりにより開孔して電池内圧を開放する安全弁を有する非水電解液電池において、電解液封止材料を、安全弁と電池蓋の間に該安全弁の開孔部に隣接させて配設した非水電解液電池を提供する。

【0012】本発明の非水電解液電池によれば、異常時に電池内圧が所定の圧力に達し、電池に設けられている安全弁の開孔により、あるいは電池封口部の開裂等により電池内圧が開放され、そのときに電解液が漏出した場合でも、電解液封止材料が速やかに電解液を吸収する。したがって、それ以上、電解液が電池外部へ漏出するこ

とが防止される。

【0013】特に、電池が安全弁を有する場合に、その安全弁の上に電解液封止材料を配設した本発明の態様においては、開孔した安全弁を通して電解液が漏出したときに、電解液封止材料が電解液を速やかに吸収すると共に、その電解液を吸収して膨潤した電解液封止材料が、一旦開孔した安全弁の開孔部を封止する。したがって、それ以上に電解液が開孔部から漏出することを抑制でき、電解液の開孔部からの漏出を最小限に抑制することが可能となる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。なお、各図中、同一符号は同一又は同等の構成要素を表している。

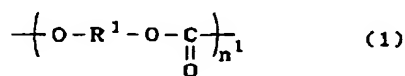
【0015】本発明の非水電解液電池は、電池内圧が高まった時にその内圧を開放する安全弁が作動した場合、あるいはその他の部位が開裂した場合等に、電解液が電池外部へ漏出しないようにするために、電解液封止材料として電解液に対して正の浸透圧を有する高分子材料を配設したことを特徴としている。正の浸透圧を有する高分子材料は電解液を速やかに吸収することができるので、電解液封止材料として配設することにより、安全弁の開孔部等を通して電池内部から電解液が漏出しても、その電解液が電池外へさらに漏出することを防止できる。

【0016】また、電解液に対する浸透圧が正であれば電解液の吸収により膨潤し、負であれば収縮し、零であれば電解液を吸収するだけで吸収の前後で体積変化はないと考えることができる。そこで、本発明においては、電解液封止材料とする高分子材料として、単に電解液を吸収するだけでなく、それにより膨潤するもの、特に、1. 1～30倍程度に膨潤する高分子材料を使用することが好ましい。これにより、例えば、電池内圧を開放するために一旦開孔した安全弁の開孔部等を封止し、その開孔部からそれ以上に電解液が漏出することを防止できる。

【0017】このような高分子材料としては、具体的には、例えば次式(1)

#### 【0018】

#### 【化4】

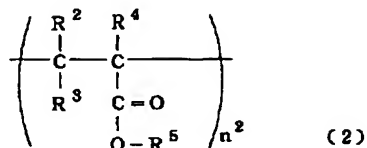


(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数が1～10、好ましくは2～8の炭化水素基であり、 $n^1$  は任意の整数である。) のカーボネートの単独重合体、共重合体又はこれらの混合物をあげることができる。また、この式(1)のポリカーボネートとしては、電解液の吸収速度や電解液の保持量の点から、平均分子量が5万～100万のものが好ましい。

【0019】高分子材料としては、次式(2)

【0020】

【化5】

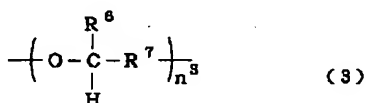


(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、独立的に水素又は低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  の炭素数の総和が1~10、好ましくは1~8であり、 $n^2$  は任意の整数である。)のエチレン重合性不飽和炭化水素モノマーの単独重合体、共重合体又はこれらの混合物もあげることができる。この式(2)の高分子材料としては、平均分子量が5万~100万のものが好ましい。

【0021】さらに、高分子材料としては、次式(3)

【0022】

【化6】



(式中、 $R^6$  は水素又は炭素数1~6であり、 $R^7$  は炭素数1~6であり、 $n^3$  は任意の整数である。)のアルキレンオキサイドモノマーの単独重合体、共重合体又はこれらの混合物をあげることができる。この式(3)の高分子材料としては、平均分子量が5万~500万のものが好ましい。

【0023】本発明において、電解液封止材料として使用する高分子材料としては、電解液に対して正の浸透圧を保持している限り、既に溶媒を吸収してある程度膨潤している高分子ゲルも使用することができる。

【0024】また、これらの高分子材料を電解液封止材料として使用する場合に、その形態は粒子状が好ましい。これにより、高分子材料の粒子間をガスが通過できるようになるので、この粒子状高分子材料からなる電解液封止材料を安全弁の開孔部や封口部等の上に配設しても、これらの内圧開放機能を損なうことがない。なお、高分子材料を粒子状とした場合に、それらの粒径は、開孔した安全弁の開孔部や封口部内に嵌りしない大きさとすることが好ましい。

【0025】一方、高分子材料を電解液封止材料として使用する場合に、高分子材料に対してかならずしも造粒操作が必要というわけではない。高分子材料は、例えば、所定の配設部位に適合したペレット形状に成型してもよい。ただしこの場合、成型体にはガス抜き孔を形成しておくことが好ましい。

【0026】本発明において、以上のような電解液封止材料を配設する電池自体は、有機溶媒に電解質を溶解させた非水電解液を使用する非水電解液電池とする限り、

特に制限はなく、任意の電池要素からなる二次電池あるいは一次電池とすることができる。また、その電池における電解液封止材料の配設位置は、当該電池の種類に応じて適宜定めることができる。

【0027】例えば、図5は、従来の一般的な円筒型リチウム二次電池の断面図であり、図1は、本発明の円筒型リチウム二次電池の断面図である。この図1の本発明の円筒型リチウム二次電池は、電解液封止材料を配設している以外は図5の従来の円筒型リチウム二次電池と同様に構成することができ、正極、負極、電解液等の各電池要素も従来例と同様とすることができる。

【0028】即ち、このような円筒型電池は、シート状に形成した負極1と正極2とをセパレーター3を介して重ね合わせ、それを巻き回して渦巻き式電極素子を作製し、その上下両面に絶縁板4を配して電池缶5に収容し、負極集電体10から導出した負極リード12を電池缶5の底に溶接し、正極集電体11から導出した正極リード13を安全弁8に溶接し、次いで、電池缶5内に電解液を注入し、安全弁8の周辺部にPTC素子9を配し、電池蓋7を被せ、絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることにより製造される。

【0029】ここで、本発明のリチウム二次電池においては、従来のリチウム二次電池と同様に、例えば、正極1を、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物又は特定のポリマーを活性物質として用いて構成することができる。より具体的には、リチウム二次電池を構成する正極活性物質として、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$ 、 $V_2O_5$ 等のリチウムを含有しない金属硫化物あるいは酸化物や、 $Li_xMO_2$  (式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、通常  $0.05 \leq x \leq 1.10$  である)を主体とするリチウム複合酸化物等を好ましく使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。リチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$  (式中、 $x$ 、 $y$  は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$  である)、 $LiMn_2O_4$  等をあげることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活性物質となる。

【0030】正極1には、これらの正極活性物質の複数を混合して使用してもよい。また、以上のような正極活性物質を使用して正極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着剤等を添加することができる。

【0031】またリチウム二次電池の負極1は、リチウム、リチウム合金またはリチウムをドープ、脱ドープできる材料を用いて構成することができる。このうちリチウムをドープ、脱ドープできる材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス

炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。また、リチウム合金としては、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0032】このような材料から負極1を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0033】なお、本発明の非水電解液電池は、リチウム以外の軽金属を負極の活物質として使用する電池としても構成することができる。この場合には負極の構成材料として、そのような軽金属又はそのイオンをドーブ、脱ドーブできる材料、軽金属、軽金属化合物、軽金属合金を使用することができる。このような軽金属としては、例えば、ナトリウム、カリウム、セシウム、アルミニウム等をあげることができる。ただし、電池出力やエネルギー密度の点からは、前述のリチウムが好ましい。

【0034】図1の本発明の電池に使用する非水電解液としては、有機溶媒にリチウム塩電解質を溶解させたものを使用することができる。ここで、非水溶媒としては、例えば、高誘電率溶媒である炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステルや、低粘度溶媒である1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチルなどをあげることができる。この他、スルホラン、1, 2-ジエトキシエタン、3-メチル-1, 3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル等も使用することができる。

【0035】また、これらの有機溶媒に溶解させるリチウム塩電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等をあげることができる。これらは単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

【0036】以上のように、図1の本発明の円筒型リチウム二次電池は、正極、負極、電解液等の電池要素については、図5の従来の円筒型リチウム二次電池と同様に構成することができる。

【0037】一方、図1の本発明の円筒型リチウム二次電池に特徴的な電解液封止材料16は、前述のような粒子状の高分子材料からなっており、安全弁8と電池蓋7との間で安全弁8に隣接して配設されている。この場合、電解液封止材料16は、電池内部から漏出した電解液が電池外へ漏液することをより確実に防止する点からは、安全弁8と電池蓋7との間を完全に充填するのが好ましいが、安全弁8の開裂を妨げないようにするため、安全弁8の外縁部に対する中央部の凹み量程度の空間を残して、安全弁8と電池蓋7との間を充填するのが好ましい。なお、電解液封止材料16が、安全弁8の変形に

より押しあげられたときに、電解液封止材料16が電池蓋7に密着するか、又は安全弁8の変形に伴って変形するものであれば（例えば、電解液封止材料がゲル状高分子からなる場合等）、電解液封止材料16で安全弁8と電池蓋7との間を完全に充填することも好ましい。

【0038】また、安全弁8は、図2（同図（a）上面図、同図（b）断面図）に示すように、電池内圧が所定の圧力以上に高まったときに開裂する開孔部8hを有している。なおこの開口部8hは、安全弁の一部を帯状に肉薄にすることにより形成されている。また、電池蓋7にもガス抜き孔が設けられている（図示せず）。したがって、電池内圧が所定の圧力以上に高まったときには、安全弁8の開孔部8hが開裂し、その開孔部8h、電解液封止材料16の粒子間隙及び電池蓋7のガス抜き孔を通して電池内部からのガスが開放される。このとき、電解液が安全弁8の開孔部8hを通して電池内部から漏出しても、その漏出した電解液は電解液封止材料16に速やかに吸収され保持される。したがって、電池外へ電解液が漏液することが防止される。また、電解液封止材料16は電解液を吸収すると膨潤し、安全弁8の開孔部8hを封止するので、それ以上電解液が電池内部から漏出することを防止できる。

【0039】図3は、本発明の非水電解液電池における電解液封止材料16の配設態様の変形例を示したものである。即ち、図3の非水電解液電池は、図1の非水電解液電池と同様に、円筒型リチウム二次電池の安全弁8と電池蓋7との間に電解液封止材料16を配設したものであるが、この図3の電池においては、安全弁8上の電解液封止材料16が担持材15で保持されており、電解液封止材料16が安全弁8上に安定的に固定されるようにしている。このような担持剤15としては、例えば、ステンレスその他金属のネットや網を使用することができ、また、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維等からなる織布又は不織布も使用することができる。

【0040】図4も、本発明の非水電解液電池における電解液封止材料16の配設態様の変形例を示したものである。即ち、この図4の態様においては、円筒型リチウム二次電池をプラスチック製電池ケース17に収容した場合に、電解液封止材料16を、図1の非水電解液電池と同様に、安全弁8と電池蓋7との間に配設するだけでなく、電池の封口部18と電池ケース17との間にも配設している。これにより、電解液の漏液を一層確実に防止することが可能となる。

【0041】以上の図1～図4には、本発明の非水電解液電池を円筒型リチウム二次電池に適用した場合について詳細に説明したが、本発明は種々の電池に適用することができ、電池形状についても特に限定されることはない。円筒型に限らず、角型、扁平型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。また、電池が、所定の圧力以上に電池内圧が高まった場合に開裂あるい

は拡開等により開孔する安全弁8を有していない場合には、電解液封止材料16は、例えば電池の封口部に配設すればよい。

#### 【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 【0043】実施例1

図1に示した円筒型非水電解液二次電池を次のように作製した。

#### 【0044】(i) 負極の作製

負極活物質の出発原料として石油ピッチを用意し、これに酸素を含む官能基を10~20%導入(酸素架橋)し、不活性ガス中1000℃で焼成し、ガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得た。次にこれを粉碎し、平均粒径30 $\mu$ mの炭素材料粉末とした。こうして得られた炭素材料粉末90重量部を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)10重量部と混合し、この負極混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。

【0045】一方、負極集電体10として、厚さ10 $\mu$ mの帯状の銅箔を用意し、この両面に上記スラリーを均一に塗布し、乾燥し、その後ロールプレス機で圧縮成形し、帯状負極1を作製した。

#### 【0046】(ii) 正極の作製

正極活物質としてリチウム・コバルト複合酸化物を形成するために、炭酸リチウムと炭酸コバルトをLi/Co(モル比)=1になるように混合し、空气中900℃で5時間焼成した。得られた焼成物をX線回折測定した結果、JCPDSカードのLiCoO<sub>2</sub>のパターンと良く一致していた。この焼成により得られたLiCoO<sub>2</sub>の粉砕物91重量部と、導電剤としてグラファイト6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。

【0047】一方、正極集電体11として厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔を用意し、この両面に上記スラリーを均一に塗布し、乾燥し、その後ロールプレス機で圧縮成形し、帯状正極2を作製した。

#### 【0048】(iii) 円筒型電池の組立

セパレータ3として微多孔性ポリプロピレンフィルムを用意し、上記(i)の帯状負極1と上記(ii)の帯状正極2とをセパレータ3を介して重ね合わせ、次いで巻き回し、渦巻き式電極素子を得た。そして、この渦巻き式電極素子を外径18mm、高さ65mmの電池缶5に収容した。この場合、渦巻き式電極素子の上下両面に絶縁板4を配置した。また、ニッケル製負極リード12を負極集電体10から導出し、電池缶5に溶接した。同様に、アルミニウム製正極リードを正極集電体11から導出し、アルミニウム製安全弁8に溶接した。

【0049】次に、この電池缶5の中に、プロピレンカ

ーボネート50体積部とジエチルカーボネート50体積部との混合溶媒中に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/リットル溶解させた電解液を注入し、センターピン14を渦巻き式電極素子の中心部に挿入した。

【0050】そして、電解液封止材料16として、前述の式(1)のポリカーボネート(R<sup>1</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、平均分子量20万)を、粒径が1mm程度以上となるように造粒し、これを安全弁8の開孔部に配設した。また、その周囲にPTC素子9を配設した。次いで、これらの上にガス抜き孔(長径2mm、短径1mmの楕円形)を有する電池蓋7を被せ、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket6を介して電池缶5をかしめ、円筒型非水電解液二次電池を得た。

#### 【0051】実施例2

電解液封止材料16として、前述の式(1)のポリカーボネートにおいてR<sup>1</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>のものと、R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>のものと共重合体(平均分子量20万)を使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0052】実施例3

電解液封止材料16として、前述の式(1)のポリカーボネートにおいてR<sup>1</sup>=C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>のもの(平均分子量20万)50重量部と、R<sup>1</sup>=C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>のもの(平均分子量20万)50重量部との混合物を使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0053】実施例4

電解液封止材料16として、前述の式(2)のアクリル酸エチル重合体(平均分子量20万)を使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0054】実施例5

電解液封止材料16として、前述の式(2)のアクリル酸エチル及びメタアクリル酸メチルの共重合体(平均分子量20万)を使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0055】実施例6

電解液封止材料16として、前述の式(2)のアクリル酸エチル重合体(平均分子量20万)50重量部と、メタアクリル酸メチル重合体(平均分子量20万)50重量部とを使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0056】実施例7

電解液封止材料16として、前述の式(3)のポリエチレンオキシド(平均分子量170万~220万)を使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0057】実施例8

電解液封止材料16として、前述の式(3)の、エチレンオキシドモノマー及びプロピレンオキシドモノマ



一の共重合体（平均分子量200万～250万）を使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0058】実施例9

電解液封止材料16として、前述の式(3)の、ポリエチレンオキサイド（平均分子量170万～220万）及びポリプロピレンオキサイドの共重合体（平均分子量200万～250万）の混合物を使用する以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0059】実施例10

実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。但し、図3に示した電池のように、電解液封止材料16と電池蓋7との間に、電解液封止材料16の担持材15としてステンレス網（網目の粗さ：#40，厚さ：0.2mm）を配設した。

#### 【0060】実施例11

実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。但し、図4に示した電池のように、電池缶5をプラスチック製の電池ケース17内に収容し、電解液封止材料16は、安全弁8と電池蓋7との間だけでなく、電池蓋7と電池ケース17との間にも配設した。

#### 【0061】比較例1

電解液封止材料16を配設することなく、図5に示した構造の電池とする以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作製した。

#### 【0062】評価

(i) 実施例及び比較例で得られた円筒型非水電解液二次電池の電池容量を測定するために、各電池を通常使用最高電圧である4.2Vまで1000mA、充電時間2.5hの条件で充電し、その後2.75Vまで500mAで定電流放電し、電池容量を求めた。この結果を表1に示す。

【0063】(ii) 電池の耐漏液性を調べるために、恒温槽中、電池蓋7を下に向けて120℃で20時間保存した。その結果、各電池とも電池内圧が上昇して正極リード13と電池蓋7との接合部が離れて両者の電気的接続が遮断された。そこで電池蓋を外し、封止材を取り除いて観察したところ、各電池とも安全弁8の切り込み部からなる開孔部が開裂して内圧が開放され、電解液が開孔部から漏出したことがわかった。しかし、実施例の電池では、いずれも電解液封止材料16が漏出した電解液を直ちに吸収し、かつ吸収により膨潤した電解液封止材料が安全弁の開孔部を再度封止したので、電池内部から電池外部へ漏出することはなかった。これに対し、比較例1では電池外へ電解液が漏液していた。また、実施例1～10の電池については、予め計量しておいた電池重量に対し、封止材を取り外した後の電池重量の減少量を求めることにより、電池内部から漏出した電解液の液量を算出した。

【0064】以上の結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

電池容量 (Ah)		120℃, 20h保存後	電池内 漏液*1	電池外 漏液	電解液 漏出量(g)
実施例1	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.5
実施例2	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.8
実施例3	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.7
実施例4	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.8
実施例5	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.8
実施例6	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.5
実施例7	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.4
実施例8	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.6
実施例9	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.8
実施例10	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	0.7
実施例11	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	無	
比較例1	1.1	正極リード遮断、内圧開放	有	有	

(\*)1 電池蓋7 と安全弁8 との間の漏液

表1の結果から、実施例の電池では、電解液封止材料を配設していても電池の安全弁は正常に作動すること、また、電解液封止材料により電池外への電解液の漏出を有効に防止できることがわかる。

【0066】(iii) 上記評価(ii)の結果から、実施例の電池において、安全弁が正常に作動することが確認できたので、次に、20℃における電解液封止材料の膨潤封

止機能（安全弁の開孔により電解液が漏出したときに、電解液封止材料が漏出した電解液を吸収し、膨潤することにより、安全弁の開孔部を封止するという機能）を次のようにして評価した。

【0067】即ち、20℃において、各実施例の電池に対し、電池蓋のガス抜き孔からシリンジにより電解液を電解液封止材料に注入した。この場合、注入量は、0.



1 gを1分毎に5回、合計5 gとした。注入後、電池蓋を外して電解液封止材料を観察した。その結果、いずれの電池の電解液封止材料も膨潤しており、膨潤封止機能を有していることが確認できた。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、高電圧、高エネルギー密度を実現できる非水電解液電池において、電池内圧が高まった時にその内圧を開放する安全弁が作動した場合、あるいはその他の部位が開裂した場合等に、電解液が電池外部へ漏液することを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒型リチウム二次電池の断面図である。

【図2】本発明の円筒型リチウム二次電池に使用する安全弁の上面図（同図（a））及び断面図（同図（b））である。

【図3】本発明の円筒型リチウム二次電池の他の態様の断面図である。

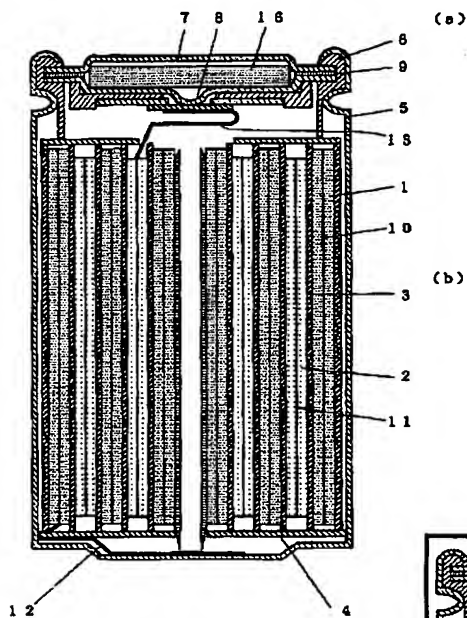
【図4】本発明の円筒型リチウム二次電池の他の態様の断面図である。

【図5】従来の円筒型リチウム二次電池の断面図である。

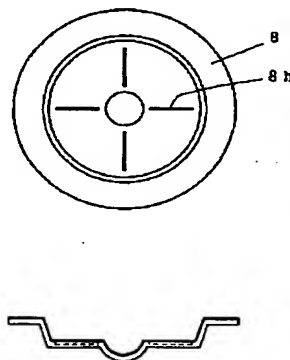
【符号の説明】

1…負極、2…正極、3…セパレーター、5…電池缶、7…電池蓋、8…安全弁、16…電解液封止材料、15…担持材、17…電池ケース、18…封口部

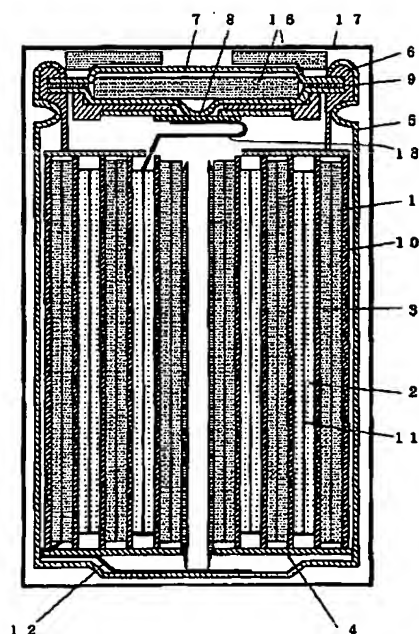
【図1】



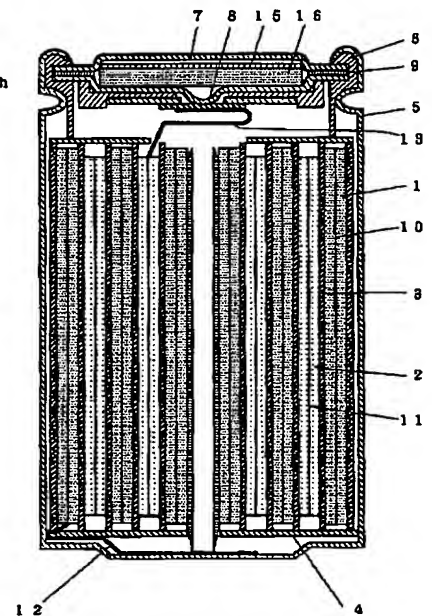
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

